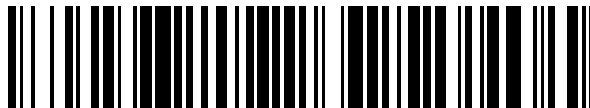


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 764**

51 Int. Cl.:

**C23C 28/00** (2006.01)

**C09D 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2015** E 15150950 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017** EP 3045565

54 Título: **Método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.07.2017**

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
Erasmusstraße 20  
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**PFIRRMANN, CHRISTINA;  
WACHTER, PHILIPP;  
HARTMANN, PHILIP;  
BORN, NANCY y  
UMARAN, JUAN-CARLOS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 623 764 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un método químico por vía húmeda para mejorar la adherencia entre una superficie de cromo, en particular una superficie de cromo galvanizada, y un barniz.

**Antecedentes de la invención**

10 Las superficies de cromo se usan en diferentes aplicaciones tales como un acabado metálico decorativo para piezas plásticas en la industria del automóvil y equipamiento sanitario. La superficie de cromo normalmente es la superficie exterior del sustrato y se obtiene por galvanoplastia de una capa de cromo a partir de composiciones de baño galvánico que comprenden iones de Cr(III), iones de Cr(VI) o ambos.

En algunas aplicaciones, hay al menos al menos otra capa de metal o aleación metálica colocada entre dicha capa de cromo y el sustrato. La al menos una capa de metal o aleación metálica se selecciona de una o más de capa de níquel, capa de aleación de níquel, capa de cobre y capa de aleación de cobre.

15 La capa de cromo normalmente comprende microgrietas después de galvanoplastia o recocido (térmico), o poros creados por una capa de níquel microporosa subyacente. Por lo tanto, también el o los materiales de capas entre la capa de cromo y el sustrato están expuestos al entorno. La capa de óxido de cromo formada en la superficie externa de la capa de cromo protege dicha superficie externa de la capa de cromo frente a la corrosión pero no a la o las capas subyacentes. Dichas conjuntos de multicapas que comprenden una capa de cromo como la capa más externa, se describen por ejemplo, en el documento US 2012/0052319 A1.

20 La superficie de cromo resultante normalmente es muy brillante y cumple los requisitos estéticos. Sin embargo, en algunas aplicaciones se aplican una o más capas y/o tipos de un barniz a dicha superficie de cromo.

Los barnices típicos aplicados a superficies de cromo comprenden, p. ej., barnices basados en poliuretano y barnices basados en epoxi.

La adherencia entre una superficie de cromo no tratada y un barniz no es suficiente.

25 Por consiguiente, en la técnica se conocen diferentes métodos para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz.

30 Se describen ésteres de ácido organofosfónico funcionales como agentes de promoción de la adherencia para superficies metálicas en el documento US 4.048.374 A. La superficie metálica se sumerge en una disolución que comprende un éster de ácido organofosfónico sin aplicar una corriente eléctrica externa a la superficie metálica. La adherencia entre una superficie metálica y un barniz no mejora suficientemente cuando la superficie metálica que se va a tratar es una superficie de cromo (ejemplo 2, presente invención).

35 También se describe un agente de promoción de la adherencia para barnices sobre una superficie metálica en el documento DE 100 51 486 A1. Dicho agente de promoción de la adherencia contiene al menos dos compuestos, comprendiendo cada uno un grupo funcional seleccionado de COOH, HSO<sub>3</sub>, HSO<sub>4</sub>, (OH)<sub>2</sub>PO, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, (OH)(OR<sup>2</sup>)PO y (OH)(OR<sup>2</sup>)PO<sub>2</sub> en donde R<sup>2</sup> se selecciona de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> lineal y ramificado. No se describe la aplicación de una corriente eléctrica externa a la superficie metálica durante dicho tratamiento. La adherencia entre una superficie de cromo y un barniz no mejora suficientemente mediante dicho método (ejemplo 2, presente invención).

40 Se describe un tratamiento anódico de superficies metálicas con una disolución acuosa que comprende un compuesto que tiene cadenas de carbono hidrófobas con grupos funcionales aniónicos hidrófilos en el documento EP 2186928 A1. Quedan restos que crean un aspecto de niebla en la superficie de cromo después del tratamiento anódico después de lavado con agua (ejemplo 3, presente invención). Por lo tanto, dicho método no es adecuado para aumentar la adherencia de una superficie de cromo y mantener las propiedades ópticas de dicha superficie de cromo, es decir, el aspecto óptico brillante y decorativo cuando se deposita una capa ópticamente transparente sobre la superficie de cromo tratada.

**Objetivo de la presente invención**

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método químico por vía húmeda para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz mientras se mantiene el aspecto óptico de la superficie de cromo, después de deposición de un promotor de la adherencia.

**Resumen de la invención**

50 El objetivo se resuelve por un método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz, según

la reivindicación 1, que comprende, en este orden, las etapas de

(i) proporcionar un sustrato que comprende una superficie de cromo,

(ii) poner en contacto dicho sustrato con una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2



en donde  $R^1$  es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$ , lineal, ramificado o cíclico, y comprende al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en fosfonato, fosfato, carboxilato, carboxilo, hidroxilo, amino, amida, tiol, nitrilo, isonitrilo, cianato, isocianato, epoxi, halogenuro, alqueno, ureido y tioureido, y  $R^2$  y  $R^3$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, litio, sodio, potasio, amonio y alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , en donde el grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$  en  $R^1$  puede estar interrumpido por -O- y/o -N( $R^4$ )-, con  $R^4$  seleccionado de hidrógeno y alquilo  $C_1$  a  $C_4$ ,

10 mientras se pasa una corriente eléctrica a través de dicho sustrato, al menos un ánodo y la disolución acuosa, en donde dicho sustrato sirve como el cátodo, y después

(iii) depositar un barniz sobre dicho sustrato

15 y aumentar así la adherencia entre dicho sustrato y dicho barniz.

El aumento de adherencia entre el sustrato que comprende una superficie de cromo y el barniz es evidente, a partir del ensayo de resistencia al agua de los recubrimientos usando la inmersión en agua (ASTM 0870-09) seguido de un ensayo de cortes cruzados/ensayo de cinta adhesiva (ISO 2409:2013). Además, se mantienen el aspecto brillante deseado y el color de la superficie de cromo después de la deposición del promotor de adherencia en la etapa (ii).

20

#### Descripción detallada de la invención

Las superficies de cromo a las que se puede aplicar el método de aumento de la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según la presente invención, comprenden capas de cromo depositadas por métodos de deposición de vapor química y/o física o por métodos de deposición química por vía húmeda tales como galvanoplastia a partir de composiciones de baño galvánico que comprenden iones de Cr(III), iones de Cr(VI) o ambos.

25

Preferiblemente, el método de aumento de la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según la presente invención se aplica a superficies de cromo obtenidas por galvanoplastia.

En una realización de la presente invención, al menos una capa(s) intermedia seleccionada del grupo que consiste en níquel, aleaciones de níquel, cobre y aleaciones de cobre, está colocada entre el sustrato y la capa de cromo cuya superficie está expuesta. La al menos una capa intermedia a menudo se requiere para obtener una superficie de cromo lisa y brillante porque la propia capa de cromo es muy fina y no puede nivelar la rugosidad de la superficie del sustrato.

30

La capa de superficie de cromo normalmente comprende microgrietas que pueden crearse durante la galvanización y/o por recocido (térmico). Otro tipo de capas de cromo que tienen una microporosidad se forman por galvanización de la capa de cromo sobre una capa de material compuesto de níquel o aleación de níquel, que comprende partículas pequeñas de una sustancia no conductora tal como sílice y/o alúmina.

35

La adherencia entre dichas superficies de cromo y un barniz es insuficientemente baja. Por consiguiente, el barniz se deslaminada de la superficie de cromo y/o es propenso a formar ampollas indeseadas.

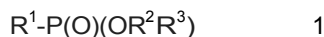
El sustrato que comprende una superficie de cromo se proporciona en la etapa (i) y después se pone en contacto con una disolución acuosa en la etapa (ii).

40

El sustrato que comprende una superficie de cromo opcionalmente se desengrasa y/o limpia antes de la etapa (ii). El sustrato, en particular la superficie de cromo, se puede desengrasar y/o limpiar, por ejemplo, por uno o más métodos tales como tratamiento en disolventes orgánicos, limpiadores alcalinos y tratamiento anódico o catódico en una disolución limpiadora. Todos estos métodos de limpieza y desengrasado son conocidos en la técnica.

45

La disolución acuosa aplicada en la etapa (ii) del método según la presente invención, comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2



5 en donde R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, lineal, ramificado o cíclico, y comprende al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en fosfonato, fosfato, carboxilato, carboxilo, hidroxilo, amino, amida, tiol, nitrilo, isonitrilo, cianato, isocianato, epoxi, halogenuro, alqueno, ureido y tioureido, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, litio, sodio, potasio, amonio y alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, en donde el grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> en R<sup>1</sup> puede estar interrumpido por -O- y/o -N(R<sup>4</sup>)-, con R<sup>4</sup> seleccionado de hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

Los compuestos de fósforo según las fórmulas 1 y 2, están disponibles en el mercado, p. ej., con los nombres comerciales Dequest® (Italmatch Chemicals), y Rhodafac® y Albritect® (Rhodia).

La síntesis de ésteres de ácido fosfónico que comprenden un resto alquilepoxi (p. ej., ácido 3-glicidiloxipropanofosfónico), se describen por ejemplo, en el documento US 4.048.374 A.

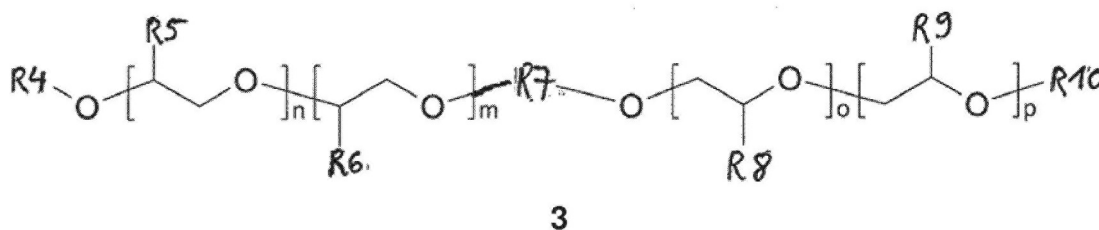
10 Preferiblemente, R<sup>1</sup> de el al menos un compuestos de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2 es un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, lineal, ramificado o cíclico, que comprende al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en fosfonato, fosfato, carboxilato, carboxilo, hidroxilo, amino; y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, litio, sodio, potasio, amonio y alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

15 La concentración del al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2 en disolución acuosa preferiblemente está en el intervalo de 0,0001 a 0,5 mol/l, más preferiblemente de 0,0005 a 0,05 mol/l y lo más preferiblemente de 0,001 a 0,025 mol/l.

20 Según la presente invención, la disolución acuosa comprende además al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto de fósforo de acuerdo con las fórmulas 1 y/o 2. El aditivo preferiblemente es un compuesto de poliéter tal como bisfenoles alcoxilados, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) y copolímeros de bloques, alternos y/o aleatorios de óxido de etileno-óxido de propileno.

Los compuestos de poliéter adecuados y el intervalo de concentración de dicho aditivo se pueden determinar por experimentos rutinarios: el compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2 y dicho aditivos se mezclan en agua y la turbidez de la mezcla resultante se determina por inspección visual. Una mezcla transparente o solo ligeramente turbia es adecuada para el método según la presente invención. No se desea una mezcla turbia.

25 Más preferiblemente, el al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2, se selecciona de compuestos representados por la fórmula 3

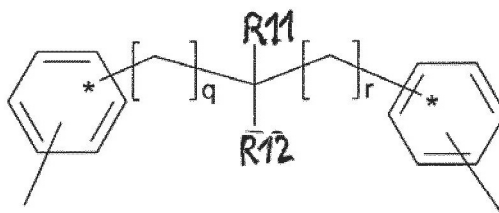


en donde m, n, o y p son números enteros en el intervalo de 0 a 200 y son iguales o diferentes y m+n+o+p es al menos 2. Preferiblemente, m+n+o+p está en el intervalo de 4 a 100, más preferiblemente de 10 a 50.

30 R4 y R10 son iguales o diferentes, y se seleccionan del grupo que consiste en H, un contraión adecuado como Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, lineal o ramificado; alcarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificado; alilo, arilo, sulfato, fosfato, haluro y sulfonato.

Los grupos R5, R6, R8 y R9 pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido.

35 R7 se selecciona del grupo que consiste en alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; arileno sustituido en 1,2, 1,3 y 1,4; naftileno sustituido en 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, y 1,8; arileno anelado superior, cicloalqueno, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sub>4</sub>)-, y en donde R4 y n tienen el significado definido antes, y restos representados por la fórmula 4



4

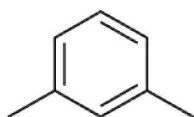
en donde la sustitución es independientemente 1,2, 1,3 o 1,4 para cada anillo, y en donde q y r son iguales o diferentes y están en el intervalo independientemente de 0 a 10, y R11 y R12 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado.

- 5 Los grupos alquilo, alcarilo y arilo sustituidos descritos en la presente memoria son restos hidrocarbilo que están sustituidos con al menos un átomo distinto de carbono e hidrógeno, que incluye restos en los que un átomo de la cadena de carbonos está sustituido con un heteroátomo tal como nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, boro, azufre o un átomo de halógeno. Los restos hidrocarbilo pueden estar sustituidos con uno o más de los siguientes sustituyentes: halógeno, heterociclo, alcoxi, alquenoxi, alquinox, ariloxi, hidroxi, hidroxi protegido, hidroxicarbonilo, ceto, acilo, aciloxi, nitro, amino, amido, nitro, fosfona, ciano, tiol, cetales, acetales, ésteres y éteres.

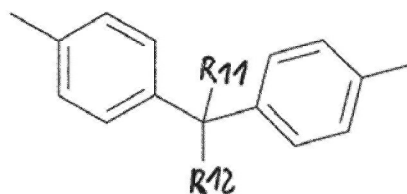
10 Se prefieren los aditivos en donde R4 y R10 del aditivo según la fórmula 3, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, sodio, potasio, haluro, sulfato, fosfato y sulfonato.

Se prefieren aditivos en donde R5, R6, R8 y R9 del aditivo según la fórmula 3, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

- 15 Se prefieren aditivos en donde R7 del aditivo según la fórmula 3, se selecciona del grupo representado por las fórmulas 5 y 6



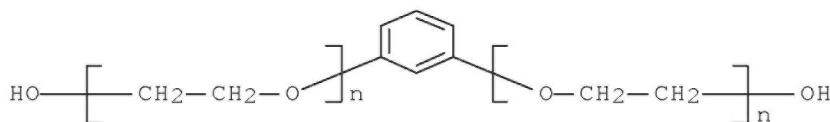
5



6

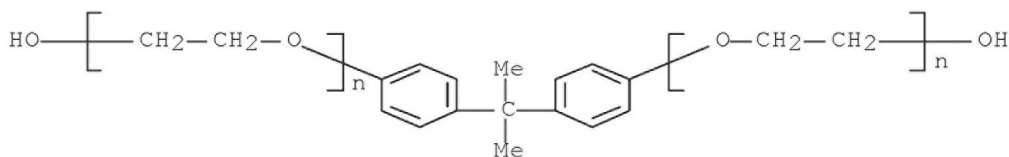
en donde R11 y R12 se seleccionan del grupo que consiste en H, metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

- 20 Aditivos opcionales particularmente preferidos que aumentan la solubilidad del al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2 tienen las siguientes fórmulas 7 a 9:



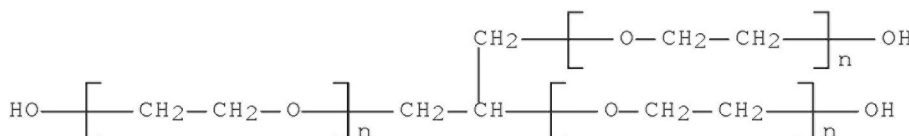
7

en donde n está en el intervalo de 1 a 20, preferiblemente de 3 a 8.



8

en donde n está en el intervalo de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 10.



9

en donde n está en el intervalo de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 7.

- 5 La concentración del al menos un aditivo opcional que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2, preferiblemente está en el intervalo de 0,0001 a 0,1 mol/l, más preferiblemente de 0,0005 a 0,05 mol/l y lo más preferiblemente de 0,001 a 0,005 mol/l.

10 La disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2 comprende además opcionalmente un codisolvente que puede mejorar la solubilidad de dicho al menos un compuesto de fósforo en el agua disolvente principal. El codisolvente opcional preferiblemente es un disolvente orgánico polar seleccionado del grupo que consiste en alcoholes tales como etanol, isopropanol, butanol; éteres de alquilo de glicoles tales como 1-metoxi-2-propanol, éteres de monoalquilo de etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butilglicol, cetonas tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona, isoforona; ésteres y éteres tales como acetato de 2-etoxietilo y 2-etoxietanol.

- 15 La concentración del codisolvente opcional calculada a partir de la cantidad total de todos los disolventes presentes (agua y codisolvente(s)) está preferiblemente en el intervalo de 0,0001 a 40% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 20% en peso y lo más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso.

20 En una realización preferida de la presente invención, la disolución acuosa comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2, al menos un aditivo que aumenta la solubilidad de dicho al menos un compuesto de fósforo y al menos un codisolvente.

La disolución acuosa puede comprender además aditivos antiespumantes que son conocidos en la técnica, y una sal conductora tal como acetato sódico y/o amónico, o fosfatos sódico y/o amónico y tensioactivos aniónicos tales como dodecilsulfato sódico.

- 25 El valor de pH de la disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2, preferiblemente está en el intervalo de 1 a 10, más preferiblemente de 1,5 a 8 y lo más preferiblemente de 2 a 7.

El sustrato que comprende una superficie de cromo se pone en contacto con dicha disolución acuosa sumergiendo dicho sustrato en dicha disolución acuosa, pulverizando dicha disolución acuosa sobre dicho sustrato o cepillando dicha disolución acuosa sobre dicho sustrato.

- 30 Además, se pasa una corriente eléctrica externa a través del sustrato que comprende una superficie de cromo, comprendiendo la disolución acuosa al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2 y al menos un ánodo. El sustrato que comprende una superficie de cromo sirve como cátodo en el método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según la presente invención. Solo entonces se logra la adherencia requerida entre el sustrato que comprende una superficie de cromo y el barniz, mientras que se mantienen las propiedades ópticas deseadas de la superficie de cromo tales como el brillo y color después de deposición del promotor de adherencia (etapa (ii)).

- 35 La densidad de corriente aplicada al sustrato que comprende una superficie de cromo (el cátodo) preferiblemente está en el intervalo de 0,005 a 5 A/dm<sup>2</sup>, más preferiblemente de 0,01 a 2 A/dm<sup>2</sup> y lo más preferiblemente de 0,02 a 1 A/dm<sup>2</sup>.

- 40 No se obtiene una adherencia suficientemente aumentada entre un sustrato que comprende una superficie de cromo y un barniz, cuando no se aplica una corriente eléctrica externa entre el sustrato que comprende una superficie de cromo y un ánodo en presencia de la disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2 (ejemplo 2), o cuando además se aplica una corriente eléctrica externa al sustrato que

comprende una superficie de cromo como el ánodo, y un cátodo (ejemplo 3).

El ánodo puede estar hecho por ejemplo de un material seleccionado de acero inoxidable, platino o titanio platinizado.

5 La corriente eléctrica externa se aplica al sustrato que comprende una superficie de cromo durante 10 a 900 s, preferiblemente de 15 a 600 s y más preferiblemente de 30 a 300 s.

La temperatura de la disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2, preferiblemente se mantiene en el intervalo de 20 a 80°C, más preferiblemente de 30 a 70°C y lo más preferiblemente de 40 a 60°C, cuando se pone en contacto el sustrato que comprende una superficie de cromo con dicha disolución acuosa.

10 En una realización de la presente invención, el sustrato que comprende una superficie de cromo se sumerge en la disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2, y se deja en ella durante 1 a 900 s, preferiblemente durante 15 a 600 s y más preferiblemente durante 30 a 300 s antes de que la corriente eléctrica externa se pase a través de dicho sustrato (como cátodo), dicha disolución acuosa y al menos un ánodo como se describe en los párrafos previos.

15 Los intervalos de tiempo y temperatura para la segunda etapa con corriente externa en esta realización de la presente invención, son los mismos que en el caso de la primera realización, en donde la corriente externa se enciende directamente cuando el sustrato que comprende una superficie de cromo se pone en contacto con la disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2.

20 Opcionalmente para todas las realizaciones de la presente invención, el sustrato se seca entre las etapas (ii) y (iii) con el fin de eliminar el agua y el codisolvente opcional. El secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, en una atmósfera de aire o nitrógeno en el intervalo de temperatura de, por ejemplo, 20 a 120°C y/o usando aire comprimido.

Después, se deposita un barniz sobre el sustrato que comprende una superficie de cromo, después del tratamiento en la disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2.

25 Las palabras "pintura" y "laca" y sus respectivos significados son sinónimos de la palabra "barniz" para el método según la presente invención.

30 Un barniz depositado en la etapa (iii) del método según la presente invención, aumenta la protección frente a la corrosión del sustrato subyacente sirviendo como una barrera adicional para el medio corrosivo y/o cambios del aspecto óptico del sustrato que comprende una superficie de cromo de la forma deseada, p. ej., por un cambio de color.

Los barnices adecuados para depositar sobre el sustrato en la etapa (iii) comprenden barnices acrílicos, de poliuretano, resina epoxídica y resina de poliéster.

El barniz se puede depositar en la etapa (iii) por cualquier método convencional, tal como inmersión del sustrato tratado que comprende una superficie de cromo en el barniz, pulverización y cepillado.

35 Después, el barniz se seca y se cura por métodos convencionales y la información proporcionada por el fabricante del respectivo barniz.

Se pueden depositar una o más capas de barniz sobre el barniz depositado sobre el sustrato tratado que comprende una superficie de cromo.

40 La adherencia entre un sustrato que comprende una superficie de cromo y un barniz depositado sobre el mismo, mejora por el método de acuerdo con la presente invención. Además, el aspecto óptico de la superficie de cromo no cambia después de la etapa (ii). Esto es de particular importancia en el caso en que se deposite un barniz ópticamente transparente sobre la superficie de cromo y deba mantenerse el aspecto de la superficie de cromo.

### Ejemplos

La invención se ilustrará ahora por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

45 La deposición del barniz (etapa (iii)) y los correspondientes ensayos de adherencia se llevaron a cabo en Maier Technology Center (CTM), Polígono Industrial Arabieta S/N, 38320 Ajangiz, Bizkaia, Esaña.

50 Se usaron sustratos de ABS del mismo tamaño que comprenden un recubrimiento de multicapas de cobre, níquel semibrillante, níquel brillante, níquel que contiene partículas no conductoras ("níquel microporoso") y un recubrimiento superior que consiste en una capa de cromo, en todos los ejemplos. La capa de cromo se depositó a partir de un electrolito basado en cromo trivalente brillante.

No se hizo tratamiento del sustrato que comprende una superficie de cromo con una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2, en el ejemplo 1.

No se aplicó corriente eléctrica externa durante la etapa (ii) en el ejemplo 2, y se aplicó una corriente eléctrica externa anódica (el sustrato que comprende una superficie de cromo servía como el ánodo) en el ejemplo 3.

- 5 Los ejemplos 4 a 8 se llevaron a cabo de acuerdo con el método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz de la presente invención.

Se usó un ánodo de acero inoxidable en los ejemplos 4 a 8. El mismo material sirvió como cátodo en el ejemplo 3.

Los sustratos se secaron a temperatura ambiente (de 20 a 23°C) usando aire comprimido después de la etapa (ii).

- 10 Después, se depositaron un primer barniz basado en poliuretano (espesor de la primera capa de barniz aplicada como recubrimiento y secada: de 10 a 20  $\mu\text{m}$ ) seguido de un segundo barniz basado en poliuretano (espesor de la segunda capa de barniz secada y curada: 20  $\mu\text{m}$ ), por pulverización (manual), seguido de secado y curado de dichas dos capas de barniz durante 45 minutos a 80°C en un horno con circulación de aire forzada.

Después todos los sustratos se sometieron al ensayo de resistencia al agua de los recubrimientos usando la inmersión en agua según la norma ASTM D870-09 a  $45 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 7 días después de la etapa (iii).

- 15 Después, todos los sustratos se secaron pasando un tejido blando sin frotar a temperatura ambiente y se sometieron a un ensayo de cortes cruzados (herramienta de corte de múltiples cuchillas con 1 mm de separación entre las cuchillas) / ensayo de cinta (cinta adhesiva) según la norma ISO 2409:2013. Por consiguiente, los resultados del ensayo de cortes cruzados / ensayo de cinta adhesiva se clasificaron de "0" (muy buena adherencia) a "5" (sin adherencia).

#### 20 **Ejemplo 1 (comparativo)**

Se investigó una superficie de cromo brillante sin aplicar la etapa (ii).

El valor de adherencia obtenido del ensayo de cortes cruzados / ensayo de cinta adhesiva era "5", es decir, las piezas no pasaron el ensayo. Por consiguiente, la adherencia entre el sustrato que comprende una superficie de cromo y el barniz es insuficiente.

#### 25 **Ejemplo 2 (comparativo)**

Se trató una superficie de cromo brillante con una disolución acuosa que comprendía ácido 1,10-decildifosfónico al 0,093% en peso (compuesto de fósforo según la fórmula 1,  $R^1 = -(\text{CH}_2)_{10}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ,  $R^2$  y  $R^3 = \text{H}$ ), un aditivo según la fórmula 9 al 0,75% en peso e isopropilglicol al 0,6% en peso, durante 120 s a 50°C, sin aplicar una corriente eléctrica externa entre el sustrato que comprende una superficie de cromo y el ánodo.

- 30 El valor de adherencia obtenido del ensayo de cortes cruzados / ensayo de cinta adhesiva era "2", es decir, las piezas no pasaron el ensayo. Por consiguiente, la adherencia entre el sustrato que comprende una superficie de cromo y el barniz es insuficiente.

#### **Ejemplo 3 (comparativo)**

- 35 Se trató una superficie de cromo brillante con una disolución acuosa que comprendía ácido 1,10-decildifosfónico al 0,093% en peso (compuesto de fósforo según la fórmula 1,  $R^1 = -(\text{CH}_2)_{10}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ,  $R^2$  y  $R^3 = \text{H}$ ), un aditivo según la fórmula 9 al 0,75% en peso e isopropilglicol al 0,6% en peso, durante 15 s a 50°C, durante los cuales se aplicó una corriente eléctrica externa de 0,1 A/dm<sup>2</sup> durante dichos 15 s entre el sustrato que comprende una superficie de cromo (ánodo) y un cátodo.

- 40 Se formó una decoloración blanca sobre la superficie de cromo durante dicho tratamiento (etapa (ii)) que no se podía eliminar lavando con agua. Por consiguiente, el tratamiento anódico de la superficie de cromo conduce a un cambio indeseado del aspecto óptico de la superficie de cromo después de deposición del promotor de la adherencia.

#### **Ejemplo 4 (invención)**

- 45 Se trató una superficie de cromo brillante con una disolución acuosa que comprendía ácido 1,10-decildifosfónico al 0,093% en peso (compuesto de fósforo según la fórmula 1,  $R^1 = -(\text{CH}_2)_{10}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ,  $R^2$  y  $R^3 = \text{H}$ ), un aditivo según la fórmula 9 al 0,75% en peso e isopropilglicol al 0,6% en peso, durante 15 s a 50°C, durante los cuales se aplicó una corriente eléctrica externa de 0,1 A/dm<sup>2</sup> durante dichos 15 s entre el sustrato que comprende una superficie de cromo (cátodo) y un ánodo.

No se observó cambio no deseado del aspecto óptico de la superficie de cromo después de la etapa (ii).

- 50 El valor de adherencia obtenido del ensayo de cortes cruzados / ensayo de cinta adhesiva era "0", es decir, las piezas pasaron el ensayo. Por consiguiente, la adherencia entre el sustrato que comprende una superficie de cromo



y el barniz es suficiente.

#### Ejemplo 5 (invención)

5 Se trató una superficie de cromo brillante con una disolución acuosa que comprendía ácido 6-fosfonohexanoico al 0,06% en peso (compuesto de fósforo según la fórmula 1,  $R^1 = -(CH_2)_5COOH$ ,  $R^2$  y  $R^3 = H$ ), un aditivo según la fórmula 9 al 0,56% en peso e isopropilglicol al 0,45% en peso, durante 15 s a 50°C, durante los cuales se aplicó una corriente eléctrica externa de 0,4 A/dm<sup>2</sup> durante dichos 15 s entre el sustrato que comprende una superficie de cromo (cátodo) y un ánodo.

No se observó cambio no deseado del aspecto óptico de la superficie de cromo después de la etapa (ii).

10 El valor de adherencia obtenido del ensayo de cortes cruzados / ensayo de cinta adhesiva era "0", es decir, las piezas pasaron el ensayo. Por consiguiente, la adherencia entre el sustrato que comprende una superficie de cromo y el barniz es suficiente.

#### Ejemplo 6 (invención)

15 Se trató una superficie de cromo brillante con una disolución acuosa que comprendía ácido 2-carboxietilfosfónico al 0,06% en peso (compuesto de fósforo según la fórmula 1,  $R^1 = -(CH_2)_2COOH$ ,  $R^2$  y  $R^3 = H$ , proporcionado como Rhodafac® ASI HW, Rhodia), un aditivo según la fórmula 9 al 0,75% en peso e isopropilglicol al 0,6% en peso, durante 30 s a 50°C, durante los cuales se aplicó una corriente eléctrica externa de 0,1 A/dm<sup>2</sup> durante dichos 30 s entre el sustrato que comprende una superficie de cromo (cátodo) y un ánodo.

No se observó cambio no deseado del aspecto óptico de la superficie de cromo después de la etapa (ii).

20 El valor de adherencia obtenido del ensayo de cortes cruzados / ensayo de cinta adhesiva era "0", es decir, las piezas pasaron el ensayo. Por consiguiente, la adherencia entre el sustrato que comprende una superficie de cromo y el barniz es suficiente.

#### Ejemplo 7 (invención)

25 Se trató una superficie de cromo brillante con una disolución acuosa que comprendía ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico al 0,47% en peso (compuesto de fósforo según la fórmula 1,  $R^1 = -C(CH_2COOH)(CH_2CH_2COOH)(COOH)$ ,  $R^2$  y  $R^3 = H$ , proporcionado como Dequest® 7000, Italmatch Chemicals), un aditivo según la fórmula 9 al 0,75% en peso e isopropilglicol al 0,6% en peso, primero a 50°C durante 120 s sin aplicar una corriente eléctrica externa, y después durante 30 s a 50°C, durante los cuales se aplicó una corriente eléctrica externa de 0,1 A/dm<sup>2</sup> entre el sustrato que comprende una superficie de cromo (cátodo) y un ánodo.

No se observó cambio no deseado del aspecto óptico de la superficie de cromo después de la etapa (ii).

30 El valor de adherencia obtenido del ensayo de cortes cruzados / ensayo de cinta adhesiva era "0", es decir, las piezas pasaron el ensayo. Por consiguiente, la adherencia entre el sustrato que comprende una superficie de cromo y el barniz es suficiente.

#### Ejemplo 8 (invención)

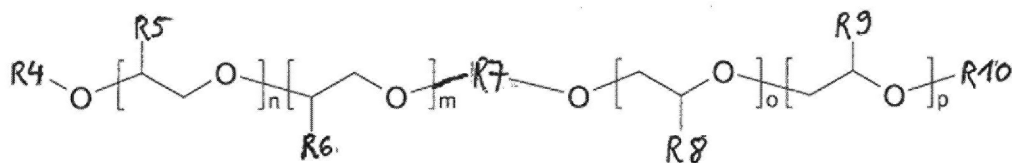
35 Se trató una superficie de cromo brillante con una disolución acuosa que comprendía ácido o-fosfo-D,L-serina al 0,093% en peso (compuesto de fósforo según la fórmula 2, con  $R^1 = -CH_2CH(NH_2)COOH$ ,  $R^2$  y  $R^3 = H$ ), un aditivo según la fórmula 9 al 0,75% en peso e isopropilglicol al 0,6% en peso, primero a 50°C durante 120 s sin aplicar una corriente eléctrica externa, y después durante 15 s a 50°C, durante los cuales se aplicó una corriente eléctrica externa de 0,2 A/dm<sup>2</sup> entre el sustrato que comprende una superficie de cromo (cátodo) y un ánodo.

No se observó cambio no deseado del aspecto óptico de la superficie de cromo después de la etapa (ii).

40 El valor de adherencia obtenido del ensayo de cortes cruzados / ensayo de cinta adhesiva era "0", es decir, las piezas pasaron el ensayo. Por consiguiente, la adherencia entre el sustrato que comprende una superficie de cromo y el barniz es suficiente.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz que comprende, en este orden, las etapas de
- (i) proporcionar un sustrato que comprende una superficie de cromo,
- 5 (ii) poner en contacto dicho sustrato con una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2
- $$\text{R}^1\text{-P(O)(OR}^2\text{R}^3) \quad 1$$
- $$\text{R}^1\text{-O-P(O)(OR}^2\text{R}^3) \quad 2$$
- 10 en donde  $\text{R}^1$  es un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , lineal, ramificado o cíclico, y que comprende al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en fosfonato, fosfato, carboxilato, carboxilo, hidroxilo, amino, amida, tiol, nitrilo, isonitrilo, cianato, isocianato, epoxi, halogenuro, alqueno, ureido y tioureido, y  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, litio, sodio, potasio, amonio y alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , en donde el grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  en  $\text{R}^1$  puede estar interrumpido por  $-\text{O}-$  y/o  $-\text{N}(\text{R}^4)-$ , con  $\text{R}^4$  seleccionado de hidrógeno y alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , y
- 15 al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y 2 mientras se pasa una corriente eléctrica a través de dicho sustrato, al menos un ánodo y la disolución acuosa en donde dicho sustrato sirve como el cátodo, y después
- (iii) depositar un barniz sobre dicho sustrato
- y aumentar así la adherencia entre dicho sustrato y dicho barniz.
- 20 2. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según la reivindicación 1, en donde  $\text{R}^1$  en el al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2 es un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , lineal, ramificado o cíclico, que comprende al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en fosfonato, fosfato, carboxilato, carboxilo, hidroxilo y amino; y  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, litio, sodio, potasio, amonio y alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ .
- 25 3. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración del al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y/o 2 en la disolución acuosa está en el intervalo de 0,0001 a 0,5 mol/l.
- 30 4. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la corriente eléctrica pasada por el sustrato está en el intervalo de 0,005 a 5 A/dm<sup>2</sup>.
5. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la disolución acuosa se mantiene durante la etapa (ii) a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C.
- 35 6. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sustrato se pone en contacto en la etapa (ii) con la disolución acuosa durante 10 a 900 s.
7. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un ánodo está hecho de un material seleccionado del grupo que consiste en acero inoxidable, platino y titanio platinizado.
- 40 8. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y 2 es un compuesto de poliéter.
- 45 9. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y 2 se selecciona de los compuestos representados por la fórmula 3



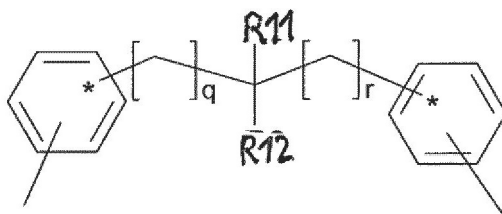
3

en donde m, n, o y p son números enteros en el intervalo de 0 a 200 y son iguales o diferentes y m+n+o+p es al menos 2

5 y en donde R4 y R10 son iguales o diferentes, y se seleccionan del grupo que consiste en H, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, lineal o ramificado; alcarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificado; alilo, arilo, sulfato, fosfato, haluro y sulfonato,

y en donde cada uno de los grupos R5, R6, R8 y R9 pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido,

10 y en donde R7 se selecciona del grupo que consiste en alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; arileno sustituido en 1,2, 1,3 y 1,4; naftileno sustituido en 1,3, 1,4, 1,5, 1,6 y 1,8; arileno anelado superior, cicloalquileno, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sub>4</sub>)-, en donde R4 y n tienen el significado definido antes, y restos representados por la fórmula 4

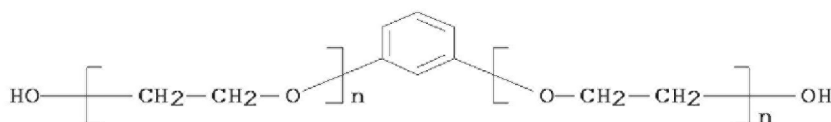


4

15 en donde la sustitución es independientemente 1,2, 1,3 o 1,4 para cada anillo, y en donde q y r son iguales o diferentes y están en el intervalo independientemente de 0 a 10,

y R11 y R12 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado.

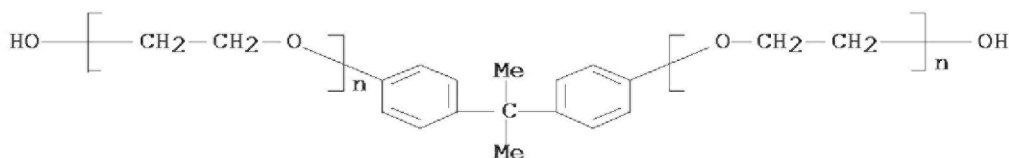
10. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y 2 se selecciona de compuestos según las siguiente fórmulas



7

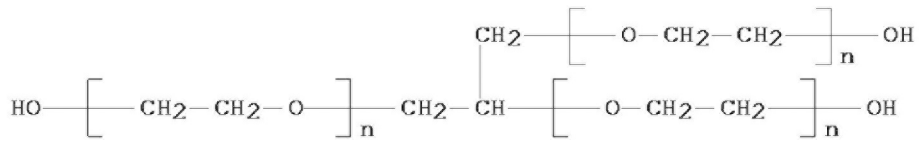
20

y en donde n está en el intervalo de 1 a 20,



8

y en donde n está en el intervalo de 1 a 20,



9

en donde n está en el intervalo de 1 a 20.

- 5 11. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración del al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto de fósforo según las fórmulas 1 y 2 está en el intervalo de 0,0001 a 0,1 mol/l.
12. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la disolución acuosa comprende además un codisolvente seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, éteres de alquilo de glicoles, cetonas, ésteres y éteres.
- 10 13. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según la reivindicación 12, en donde la concentración del codisolvente está en el intervalo de 0,0001 a 40% en peso.
14. El método para aumentar la adherencia entre una superficie de cromo y un barniz según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el barniz se selecciona del grupo que comprende barnices acrílicos, de poliuretano, resina epoxídica y resina de poliéster.